

ROLL OF HEAT-SHRINKABLE POLYESTER FILM AND ITS PRODUCTION METHOD

Publication number: JP2003145619 (A)

Publication date: 2003-05-20

Inventor(s): HAYAKAWA SATOSHI; TAHODA TADASHI; TAKEGAWA YOSHIKI; ITO KATSUYA; YONEDA SHIGERU; NOSE KATSUHIKO +

Applicant(s): TOYO BOSEKI +

Classification:

- International: C08J5/18; B29C55/02; B29C61/06; B29K67/00; B29K105/02; B29L7/00; C08J5/18; B29C55/02; B29C61/06; (IPC1-7): B29C55/02; C08J5/18; B29K67/00; B29K105/02; B29L7/00; C08L67/00

- European:

Application number: JP20020213553 20020723

Priority number(s): JP20020213553 20020723; JP20010221745 20010723

Also published as:

 JP3678219 (B2)

Abstract of JP 2003145619 (A)

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide the roll of a heat-shrinkable film which has a good shrinkage properties in a wide temperature range from a low temperature to a high temperature, controls the variation of the heat-shrinkage properties in the film roll, and can reduce the occurrence of defectives such as shrinkage whitening in a heat-shrinkage process, shrinkage spots, wrinkles, distortion, and longitudinal sink and a method for producing the roll. **SOLUTION:** A heat-shrinkable polyester film is wound to form the film roll. The polyester film has a specified composition. The heat-shrinkage rates of test pieces having a prescribed shape of the film which are cut off from a prescribed sampling part are measured in water at 75 deg.C (A), water at 85 deg.C (B), and water at 95 deg.C, respectively. The averages of the heat-shrinkage rates are 30-40% (A), 50-60% (B), and 65-77% (C).; The measured value of the heat-shrinkage rate of each test piece is within the range of the average \pm 3%.

www.espacenet.com/publicationDetails/biblio.html?DB=EPODOC&adjacent=true&... 1/2

Data supplied from the **espacenet** database --- Worldwide

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2003-145619

(P2003-145619A)

(43) 公開日 平成15年 5 月20日 (2003. 5. 20)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テーマコード*(参考)
B 2 9 C 55/02		B 2 9 C 55/02	4 F 0 7 1
C 0 8 J 5/18	C F D	C 0 8 J 5/18	C F D 4 F 2 1 0
// B 2 9 K 67:00		B 2 9 K 67:00	
105:02		105:02	
B 2 9 L 7:00		B 2 9 L 7:00	
審査請求 有 請求項の数 4 O L (全 18 頁) 最終頁に続く			

(21) 出願番号 特願2002-213553(P2002-213553)
(22) 出願日 平成14年 7 月23日 (2002. 7. 23)
(31) 優先権主張番号 特願2001-221745(P2001-221745)
(32) 優先日 平成13年 7 月23日 (2001. 7. 23)
(33) 優先権主張国 日本 (J P)

(71) 出願人 000003160
東洋紡績株式会社
大阪府大阪市北区堂島浜 2 丁目 2 番 8 号
(72) 発明者 早川 聡
愛知県犬山市大字木津字前畑344番地 東
洋紡績株式会社犬山工場内
(72) 発明者 多保田 規
愛知県犬山市大字木津字前畑344番地 東
洋紡績株式会社犬山工場内
(74) 代理人 100067828
弁理士 小谷 悦司 (外 1 名)

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 熱収縮性ポリエステル系フィルムロールおよびその製造方法

(57) 【要約】

【課題】 低温から高温までの幅広い温度域で優れた収縮特性を有すると共に、フィルムロール内での熱収縮特性の変動を抑制し、熱収縮工程における収縮白化、収縮斑、シワ、歪み、タテヒケなどの不良の発生を低減し得た熱収縮性フィルムロールおよびその製造方法を提供する。

【解決手段】 熱収縮性ポリエステル系フィルムを巻き取ってなるフィルムロールであって、この熱収縮性ポリエステル系フィルムは、特定の組成を有し、かつ、所定の試料切り出し部から切り取った所定形状の各試験片について、(A) : 7 5℃の温水中、(B) : 8 5℃の温水中、および (C) : 9 5℃の温水中の各熱収縮率の平均値が、(A) : 3 0 ~ 4 0 %、(B) : 5 0 ~ 6 0 %、(C) : 6 5 ~ 7 7 % であり、全ての試料の熱収縮率 (A) ~ (C) の測定値が、いずれも上記夫々の平均値の ± 3 % 以内の範囲に収まっている熱収縮性ポリエステル系フィルムロールである。

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 熱収縮性ポリエステル系フィルムを巻き取ってなるフィルムロールであって、この熱収縮性ポリエステル系フィルムは、

多価アルコール成分 100 モル%中、1, 4-シクロヘキサジメタノール成分を 10～50 モル%含み、且つ、

フィルムの長さ方向にフィルム物性が安定している定常領域におけるフィルムの巻き始め側の端部を第 1 端部、巻き終わり側の端部を第 2 端部とし、前記第 2 端部の内側 2m 以内の箇所に 1 番目の試料切り出し部を、また、前記第 1 端部の内側 2m 以内の箇所に最終の試料切り出し部を設けると共に、1 番目の試料切り出し部から約 100m 毎に試料切り出し部を設け、各試料切り出し部から 10cm×10cm の正方形に切り取った複数の熱収縮性フィルム試験片について、下記の熱収縮率

(A)、(B) および (C) を夫々測定したとき、下記の熱収縮率 (A)、(B) および (C) の各平均値が、(A) : 30～40%、(B) : 50～60%、

(C) : 65～77% であり、

下記の熱収縮率 (A) の全測定値、熱収縮率 (B) の全測定値、熱収縮率 (C) の全測定値が、夫々の熱収縮率の平均値の±3%以内の範囲に収まっているものであることを特徴とする熱収縮性ポリエステル系フィルムロール。ここで、

(A) : 75℃の温水中に 10 秒浸漬して引き上げ、次いで 25℃の水中に 10 秒浸漬して引き上げたときの最大収縮方向の熱収縮率、

(B) : 85℃の温水中に 10 秒浸漬して引き上げ、次いで 25℃の水中に 10 秒浸漬して引き上げたときの最大収縮方向の熱収縮率、

(C) : 95℃の温水中に 10 秒浸漬して引き上げ、次いで 25℃の水中に 10 秒浸漬して引き上げたときの最大収縮方向の熱収縮率、である。

【請求項 2】 上記熱収縮性ポリエステル系フィルムが、2 種以上の異なるポリマーの混合物から形成されているものである請求項 1 に記載の熱収縮性ポリエステル系フィルムロール。

【請求項 3】 上記熱収縮性ポリエステル系フィルムは、幅 0.2m 以上、長さ 300m 以上である請求項 1 または 2 に記載の熱収縮性ポリエステル系フィルムロール。

【請求項 4】 ポリエステル系フィルムを少なくとも一方向に延伸する工程を含む請求項 1～3 のいずれかに記載の熱収縮性ポリエステル系フィルムロールを製造する方法であって、

前記延伸を 2 段階以上に分けて行い、且つ、最終的な延伸倍率を、未延伸フィルムに対し、3～6 倍とすることを特徴とする熱収縮性ポリエステル系フィルムロールの製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は熱収縮性ポリエステル系フィルムを巻き取ってなるフィルムロールに関し、さらに詳しくは熱収縮性ポリエステル系フィルムロール内での熱収縮率の変動に起因する収縮不足、収縮斑、シワ、歪み、タテヒケなどの不良の発生が極めて少ない熱収縮性ポリエステル系フィルムロールおよびその製造方法に関するものである。

【0002】

【従来の技術】 熱収縮性フィルムは加熱により収縮する性質を利用して、収縮包装、収縮ラベルなどの用途に広く用いられている。中でも、塩化ビニル系樹脂やポリスチレン系樹脂、ポリエステル系樹脂などからなる延伸フィルムは、ポリエチレンテレフタレート (PET) 容器、ポリエチレン容器、ガラス容器などの各種容器において、ラベルやキャップシールあるいは集積包装の目的で使用されている。

【0003】 これらの中でも、熱収縮性ポリエステル系フィルムは、低温域から高温域までの広い温度範囲での収縮仕上り性が優れており、ラベルにした際にも美しい光沢感や透明性を有しており、多用されている。

【0004】 しかし、そのような従来の熱収縮性ポリエステル系フィルムも、その収縮特性においては更なる改良が求められていた。特に、収縮時に、収縮斑やシワが発生して、収縮前のフィルムに印刷した文字や図柄が、PET ボトル、ポリエチレンボトル、ガラス瓶などの容器に被覆収縮した際に歪むことがある。よって、こうした歪みを小さくしたいというユーザーサイドの要望があった。

【0005】 また、熱収縮性ポリスチレン系フィルムと比較すると、ポリエステル系フィルムは低温での収縮性に劣ることがあり、必要とする収縮量を得るためには、高温で収縮させなければならず、ボトル本体の変形や白化が生じることがあった。

【0006】 これらの熱収縮性フィルムは、製造後、一旦ロール状に巻き取られ、このフィルムロールの形態で、各種図柄の印刷工程へ送られる。そして印刷終了後は、必要に応じて、最終製品に用いられるラベルなどのサイズに合わせてスリット加工され、さらに溶剤接着などの手段によりフィルムの左右端部を重ね合わせてシールしてチューブ状体になる。これらのチューブ状体が裁断されて、ラベル、袋などの形態に加工される。

【0007】 そして、上記のラベルや袋などを容器に装着し、スチームを吹き付けて熱収縮させるタイプの収縮トンネル (スチームトンネル) や、熱風を吹き付けて熱収縮させるタイプの収縮トンネル (熱風トンネル) の内部を、ベルトコンベアーなどにのせて通過させ、熱収縮させて容器に密着させている。

【0008】 スチームトンネルは、熱風トンネルよりも

伝熱効率が良く、より均一に加熱収縮させることが可能であり、熱風トンネルに比べると良好な収縮仕上り外観を得ることができる。しかし、従来の熱収縮性ポリエステル系フィルムは、ポリ塩化ビニル系フィルムやポリスチレン系フィルムに比べると、スチームトンネルを通過させた後の収縮仕上り性の面が余り良くないという問題があった。

【0009】また、熱収縮の際に温度斑が生じ易い熱風トンネルを使用すると、ポリエステル系フィルムでは、収縮白化、収縮斑、シワ、歪みなどが発生し易く、特に収縮白化が製品外観上問題となっていた。そして、この熱風トンネルを通過させた後の収縮仕上り性においても、ポリエステル系フィルムは、ポリ塩化ビニル系フィルムやポリスチレン系フィルムよりも劣っているという問題があった。

【0010】さらに、リサイクルの観点から、有色のPETボトルの使用が制限されるに伴い、ボトル自体の着色に代えて、ボトル側面の大部分を熱収縮性ポリエステル系フィルム製のラベルで覆うといった需要も増大しつつある。ところが、PETボトルの側面形状は様々であり、任意の高さ位置で外径が変化するため、一つのボトルを被覆する一つのラベルでも、要求される収縮の程度はボトルの高さ位置で異なる。このため、従来品以上に良好な収縮特性を備え、複雑な側面形状のボトルの被覆に使用した場合でも、優れた収縮仕上り性を発揮できる熱収縮性ポリエステル系フィルムが求められている。

【0011】他方、この熱収縮工程において、上記のラベルや袋などの単位において1個1個の熱収縮率の変動が大きいと、トンネル内の加熱条件は同じであるため、適正な熱収縮率を示さないラベルや袋などが発生することとなる。適正な熱収縮率を示さないラベルや袋などは、収縮不足、収縮斑、シワ、図柄の歪み、タテヒケなどによる外観不良を起すため、このようなラベルなどが被覆された容器などでは、最終製品としての品質を大きく損なってしまう。通常は、1本のフィルムロールから、同一の最終製品用ラベル、袋などを加工する。よって、1本のフィルムロールに巻かれたフィルムの熱収縮率の変動量が大きい場合には、このような熱収縮工程での不良率が、増大する問題があった。

【0012】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、上記のような従来の熱収縮性ポリエステル系フィルムの問題点を解決して、低温から高温までの幅広い温度域で優れた収縮特性を有すると共に、フィルムロール内での熱収縮特性の変動を抑制し、熱収縮工程における収縮白化、収縮斑、シワ、歪み、タテヒケなどの不良の発生を低減し得た熱収縮性ポリエステル系フィルムロールおよびその製造方法を提供することを課題とするものである。

【0013】

【課題を解決するための手段】本発明の熱収縮性ポリエ

ステル系フィルムロールは、熱収縮性ポリエステル系フィルムを巻き取ってなるフィルムロールであって、この熱収縮性ポリエステル系フィルムは、多価アルコール成分100モル%中、1, 4-シクロヘキサジメタノール成分を10~50モル%含み、且つ、フィルムの長さ方向にフィルム物性が安定している定常領域におけるフィルムの巻き始め側の端部を第1端部、巻き終わり側の端部を第2端部とし、前記第2端部の内側2m以内の箇所に1番目の試料切り出し部を、また、前記第1端部の内側2m以内の箇所に最終の試料切り出し部を設けると共に、1番目の試料切り出し部から約100m毎に試料切り出し部を設け、各試料切り出し部から10cm×10cmの正形状に切り取った複数の熱収縮性フィルム試験片について、下記の熱収縮率(A)、(B)および(C)を夫々測定したとき、下記の熱収縮率(A)、(B)および(C)の各平均値が、(A):30~40%、(B):50~60%、(C):65~77%であり、さらに下記の熱収縮率(A)の全測定値、熱収縮率(B)の全測定値、熱収縮率(C)の全測定値が、夫々の熱収縮率の平均値の±3%以内の範囲に収まっているものであるところに要旨が存在する。

【0014】ここで、(A):75℃の温水中に10秒浸漬して引き上げ、次いで25℃の水中に10秒浸漬して引き上げたときの最大収縮方向の熱収縮率、(B):85℃の温水中に10秒浸漬して引き上げ、次いで25℃の水中に10秒浸漬して引き上げたときの最大収縮方向の熱収縮率、(C):95℃の温水中に10秒浸漬して引き上げ、次いで25℃の水中に10秒浸漬して引き上げたときの最大収縮方向の熱収縮率、である。

【0015】上記の収縮特性を有する熱収縮性ポリエステル系フィルムロールは、フィルムの定常領域全長に亘って、低温から高温までの幅広い温度域で優れた収縮特性を有するので、収縮白化、シワ、歪み、タテヒケなどの発生を低減でき、熱風トンネルでの熱収縮工程の際にも、収縮白化を防ぐことができる。さらに、フィルムの定常領域全長に亘って収縮特性の変動が少ないことから、該フィルムから得られるラベルなどの個々の製品において良好な収縮仕上り外観が安定して得られ、該ラベルなどが被覆収縮された製品の不良率を低減することができる。また、上記特定の組成のポリエステルを用いることにより、溶剤での接着性に優れたフィルムとなる。

【0016】本発明の熱収縮性ポリエステル系フィルムロールでは、該ロールを構成する熱収縮性ポリエステル系フィルムが、2種以上の組成の異なるポリマーの混合物から形成されているものであることが好ましい。このような場合には、フィルムの長さ方向において、熱収縮特性の変動が起こり易く、本発明を適用する意義があるからである。

【0017】熱収縮性ポリエステル系フィルムが、幅0.2m以上、長さ300m以上である場合も、本発明

10

20

30

40

50

を適用しないと熱収縮特性の変動が生じ易いので、本発明を適用する意義がある。しかも、上記幅および長さを有するフィルムは、加工性およびハンドリング性に優れているため、本発明の好ましい実施態様である。

【0018】このような本発明の熱収縮性ポリエステル系フィルムロールを得るための好ましい製造方法は、ポリエステル系フィルムを少なくとも一方向に延伸する工程を含むが、その際の条件として、該延伸を２段階以上に分けて行い、且つ、最終的な延伸倍率を、未延伸フィルムに対し、３～６倍とする必要がある。

【0019】

【発明の実施の形態】本発明の熱収縮性ポリエステル系フィルムロール（以下、単に「フィルムロール」という場合がある）は、公知の多価カルボン酸成分と、多価アルコール成分から形成されるエステルユニットを主たる構成ユニットとする単一の、あるいは２以上のポリエステルから得られる熱収縮性ポリエステル系フィルム（以下、単に「フィルム」という場合がある）を巻き取ってなるものである。以下、本発明の熱収縮性ポリエステル系フィルムロールを詳細に説明する。

【0020】〔熱収縮率〕本発明のフィルムロールに巻回されているフィルムは、以下の要件を満足するものでなければならない。すなわち、フィルムの長さ方向にフィルム物性が安定している定常領域におけるフィルムの巻き始め側の端部を第１端部、巻き終わり側の端部を第２端部とし、前記第２端部の内側２ｍ以内の箇所に１番目の試料切り出し部を、また、前記第１端部の内側２ｍ以内の箇所に最終の試料切り出し部を設けると共に、１番目の試料切り出し部から約１００ｍ毎に試料切り出し部を設け、各試料切り出し部から複数の１０ｃｍ×１０

30

ｃｍの正方形に切り取った試験片について、上述の熱収縮率（Ａ）、（Ｂ）および（Ｃ）を夫々測定したとき、上述の熱収縮率（Ａ）、（Ｂ）および（Ｃ）の各平均値が、（Ａ）：３０％以上４０％以下、（Ｂ）：５０％以上６０％以下、（Ｃ）：６５％以上７７％以下であり、上述の熱収縮率（Ａ）の全測定値、熱収縮率（Ｂ）の全測定値、熱収縮率（Ｃ）の全測定値が、夫々の熱収縮率の平均値の±３％以内の範囲に収まっている、というものである。

【0021】まず、上記の「フィルムの長さ方向にフィ

40

ルム物性が安定している定常領域」の意味について説明する。「フィルムの長さ方向にフィルム物性が安定している定常領域」とは、フィルム製造時に製膜工程や延伸工程が安定して行われており、フィルム物性がほぼ均一状態を示す領域である。本発明では、製膜工程や延伸工程が安定した定常領域で運転されているときに得られた長尺フィルムにおいて、上記各熱収縮率を従来レベルよりも高度に均一化することを技術思想としている。実操

50

場合があるが、本発明では、原料供給量や製膜条件、延伸条件が不安定なときに得られたフィルムにまで均一化を要求するものではない。このため、均一化を要求する特性を評価するときのサンプリングは、製膜工程や延伸工程が安定した定常状態で運転されている領域、すなわち「定常領域」においてのみ、行うことを前提条件とした。

10

【0022】従って、例えば、フィルムロールの巻き始めから１０ｍ程度が定常運転されていないときのフィルムであれば、この部分からはサンプリングせず、巻き始めから１０ｍ目をフィルムの第１端部としてサンプリングする。

20

【0023】上記定常領域（定常運転領域）の数は、通常、１本のフィルムロール当たり１箇所（フィルムロール全体に亘って１箇所）である。ただし、製造状況によっては、複数箇所に定常領域が存在することもあり得るので、この場合は、定常領域のみからサンプリングする。上記定常領域は、例えば、上記熱収縮率（Ａ）を測定することによって評価できる。すなわち、熱収縮率（Ａ）が２０％程度以内の幅「複数のサンプルの熱収縮率（Ａ）の最大値と最小値との差が２０％程度以内」となっているところを定常領域であると見ればよい。

30

【0024】次に、サンプリング方法を説明する。１本のフィルムロールに巻回されていたフィルムについて、上記定常領域におけるフィルムの巻き始め側の端部を第１端部、巻き終わり側の端部を第２端部としたとき、前記第２端部からその内側２ｍ以内に１番目の試料切り出し部を、また、前記第１端部からその内側２ｍ以内に最終の試料切り出し部を設けると共に、１番目の試料切り出し部から約１００ｍ毎に試料切り出し部を設けることにより、フィルムの定常領域の全長に亘って略等間隔に試料を選択する。なお、「約１００ｍ毎」とは、１００ｍ±１ｍ程度のところで試料を切り出しても構わないという意味である。

40

【0025】上記サンプリング方法をより詳細に説明する。例えば、全長が定常領域で、長さが４９８ｍのフィルムがロールに巻回されている場合、フィルムの巻き終わり（第２端部）から２ｍ以内までの間で、最初の試料（ｉ）を切り取る。切り取る面積は、測定する物性値に依じて適宜設定される。続いて、最初の試料（ｉ）を切り取ったところから約１００ｍ離れたところで、２番目の試料（ii）を切り取る。同様にして、約２００ｍ目で３番目の試料（iii）を、約３００ｍ目で４番目の（iv）を、約４００ｍ目で５番目の試料（v）を切り取る。ここで、残りは１００ｍよりも短くなるため、６番目（最終）の試料（vi）は、フィルムの巻き始め（第１端部）から２ｍ以内のいずれかの部分を切り取る。

50

【0026】本発明のフィルムロールに巻回されたフィルムでは、上記の各試料切り出し部より切り出された試料から作製された複数の試験片について測定される上記

熱収縮率（Ａ）、（Ｂ）および（Ｃ）の各平均値が、
（Ａ）：３０％以上４０％以下、（Ｂ）：５０％以上６
０％以下、（Ｃ）：６５％以上７７％以下である。

【００２７】通常、熱収縮性フィルム製のラベルを容器
などへ被覆収縮させる工程において、上述の熱風トンネ
ルでは、１２０～２００℃程度、風速５～２０ｍ／秒程
度の熱風中を２～２０秒程度で通過させて、また、スチ
ームトンネルでは、７５～９５℃程度、圧力０．５～２
０ＭＰａ程度のスチーム中を２～２０秒程度で通過させ
て行う。（Ａ）、（Ｂ）および（Ｃ）の全ての熱収縮率
の平均値が、上記範囲を満足するフィルムは、例えば、
複雑な側面形状を有するＰＥＴボトルなどの容器に対し
て、該側面の大部分を覆うためのラベルとして使用したり、
側面を覆うラベルに部分的に非常に高い収縮率を要求す
るような側面形状を有する容器用のラベルとして使用し
ても（例えば、ＰＥＴボトル用のフルラベルやガラス瓶
用のフルラベルなどとして使用しても）、こうした通常
行われる収縮条件下で、極めて美しい収縮仕上がり外
観を達成できる。

【００２８】上記熱収縮率（Ａ）、（Ｂ）、（Ｃ）の平
均値の１種以上が上記範囲を下回るフィルムでは、該フ
ィルムから得たラベルなどを容器などに被覆収縮させる
工程において、特に熱風を熱源とした場合に、収縮が不
十分で、フィルム端部（ラベル端部）がギザギザ形状に
なりやすい傾向にある。他方、上記熱収縮率（Ａ）、
（Ｂ）、（Ｃ）の平均値の１種以上が上記範囲を超える
フィルムでは、上記の被覆収縮させる工程において、特
に熱風を熱源とした場合に、フィルムが急激に収縮する
ことにより上方にずれたり、フィルムの上端または下端
が斜めに収縮したり、折れ込んだりするなどの欠陥が生
じる。また、上記熱収縮率（Ａ）および（Ｂ）の平均値
が上記範囲内であって、熱収縮率（Ｃ）の平均値が上記
範囲を下回るフィルムでは、上記の被覆収縮させる工程
において、特に熱風を熱源とした場合に、収縮白化が発
生し易い傾向にある。

【００２９】上記熱収縮率（Ａ）の平均値の好ましい範
囲としては、３１％以上、より好ましくは３２％であ
って、３９％以下、より好ましくは３８％以下である。
また、上記熱収縮率（Ｂ）の平均値の好ましい範囲とし
ては、５１％以上、より好ましくは５２％以上であ
って、５９％以下、より好ましくは５８％以下である。
さらに、上記熱収縮率（Ｃ）の平均値の好ましい範囲
としては、６６％以上、より好ましくは６７％以上
であって、７６％以下、より好ましくは７５％以下
である。

【００３０】なお、上記の「最大収縮方向の熱収縮率」
とは、試料の最も多く収縮した方向での熱収縮率の意
味であり、最大収縮方向は、正方形の縦方向または横
方向の長さで決められる。また、熱収縮率（％）は、
１０ｃｍ×１０ｃｍの試験片を、熱収縮率（Ａ）では
７５℃±０．５℃の温水中に、熱収縮率（Ｂ）では
８５℃±０．５℃の温水中に、熱収縮率（Ｃ）では
９５℃±０．５℃の温水中に、夫々無荷重状態で
１０秒間浸漬して熱収縮させた後、直ちに２５℃±
０．５℃の水中に無荷重状態で１０秒間浸漬し、そ
の後、フィルムの縦および横方向の長さを測定し、
下式
熱収縮率＝１００×（収縮前の長さ－収縮後の長さ）
÷（収縮前の長さ）
に従って求めた値である。なお、上記熱収縮率（Ａ）
～（Ｃ）は、夫々別々の試験片を用いて測定するも
のである。

【００３１】また、本発明の熱収縮性ポリエステル系
フィルムロールに巻回されたフィルムは、上記熱収縮
率（Ａ）～（Ｃ）の変動が、フィルムの定常領域全長
に亘って小さいものでなければならない。すなわち、
熱収縮率（Ａ）の全測定値、熱収縮率（Ｂ）の全測定
値、熱収縮率（Ｃ）の全測定値が、夫々の熱収縮率
の平均値の±３％の範囲に収まっていなければならない。

【００３２】すなわち、いずれの熱収縮率においても、
上記切り出し部から切り出した各試験片の熱収縮率
Ｙ_n（％）（ｎは、試料切り出し部の番号を意味する）
と全試験片（当該熱収縮率を測定した試験片の全て）
の熱収縮率の平均値Ｘとの差の絶対値（|Ｘ－Ｙ_n|）
が３（％）以下でなければならない。例えば、熱収
縮率（Ａ）の平均値がＸ（Ａ）（％）で、試料（i）
の熱収縮率（Ａ）をＹ（Ａ）₁（％）とすると、|
Ｘ（Ａ）－Ｙ（Ａ）₁|（Ｘ（Ａ）－Ｙ（Ａ）₁の絶対
値）が３（％）以下であり、試料（ii）～（vi）に
ついての熱収縮率Ｙ（Ａ）₂～Ｙ（Ａ）₆（％）にお
いても同様に、|Ｘ（Ａ）－Ｙ（Ａ）_n|がいずれも
３（％）以下である必要がある。熱収縮率（Ｂ）お
よび（Ｃ）についても同様である。換言すれば、
Ｙ_nの最大値Ｙ_{max}とＸとの差と、最小値Ｙ_{min}と
Ｘとの差のいずれれもが±３％以内であれば、本
発明の要件を満足する。

【００３３】このように１本の熱収縮性フィルム
ロールの定常領域における、熱収縮率（Ａ）～（Ｃ）
の変動を小さくすることで、１個、１個のラベル、
袋などの熱収縮変動が小さくなるため、被覆収縮さ
せる工程での不良が低減し、最終製品（ラベルなど
を被覆した容器など）の不良率を激減させることが
できる。夫々の熱収縮率の変動度合いは、各熱収縮
率の平均値の±２％以内であることがより好まし
い。

【００３４】次に、本発明のフィルムロールに巻
回されたフィルムの好適な物性について説明する。
【００３５】〔保管安定性〕本発明のフィルム
ロールに巻回されたフィルムは、３０℃、２５０時
間の条件での保管前後において、下式（１）で示さ
れる上記熱収縮率（Ａ）の平均値の変化量Ｚ（％）
が、１０％以下であることが好ましい。なお、下式
（１）において、Ｈ_{s1}：保管前の熱収縮率（Ａ）の
平均値（％）、Ｈ_{s2}：保管後の熱収縮率（Ａ）の平
均値（％）である。

【００３６】次に、本発明のフィルムロールに巻
回されたフィルムの好適な物性について説明する。
【００３７】〔保管安定性〕本発明のフィルム
ロールに巻回されたフィルムは、３０℃、２５０時
間の条件での保管前後において、下式（１）で示さ
れる上記熱収縮率（Ａ）の平均値の変化量Ｚ（％）
が、１０％以下であることが好ましい。なお、下式
（１）において、Ｈ_{s1}：保管前の熱収縮率（Ａ）の
平均値（％）、Ｈ_{s2}：保管後の熱収縮率（Ａ）の平
均値（％）である。

【００３８】次に、本発明のフィルムロールに巻
回されたフィルムの好適な物性について説明する。
【００３９】〔保管安定性〕本発明のフィルム
ロールに巻回されたフィルムは、３０℃、２５０時
間の条件での保管前後において、下式（１）で示さ
れる上記熱収縮率（Ａ）の平均値の変化量Ｚ（％）
が、１０％以下であることが好ましい。なお、下式
（１）において、Ｈ_{s1}：保管前の熱収縮率（Ａ）の
平均値（％）、Ｈ_{s2}：保管後の熱収縮率（Ａ）の平
均値（％）である。

【００４０】次に、本発明のフィルムロールに巻
回されたフィルムの好適な物性について説明する。
【００４１】〔保管安定性〕本発明のフィルム
ロールに巻回されたフィルムは、３０℃、２５０時
間の条件での保管前後において、下式（１）で示さ
れる上記熱収縮率（Ａ）の平均値の変化量Ｚ（％）
が、１０％以下であることが好ましい。なお、下式
（１）において、Ｈ_{s1}：保管前の熱収縮率（Ａ）の
平均値（％）、Ｈ_{s2}：保管後の熱収縮率（Ａ）の平
均値（％）である。

【００４２】次に、本発明のフィルムロールに巻
回されたフィルムの好適な物性について説明する。
【００４３】〔保管安定性〕本発明のフィルム
ロールに巻回されたフィルムは、３０℃、２５０時
間の条件での保管前後において、下式（１）で示さ
れる上記熱収縮率（Ａ）の平均値の変化量Ｚ（％）
が、１０％以下であることが好ましい。なお、下式
（１）において、Ｈ_{s1}：保管前の熱収縮率（Ａ）の
平均値（％）、Ｈ_{s2}：保管後の熱収縮率（Ａ）の平
均値（％）である。

$Z = Hs1 - Hs2$ (1)。

【0036】フィルムロールに係るフィルムにおいて、上記Zが大きいということは、該フィルムロールを30℃、250時間の条件で保管すると、低温域での熱収縮率が低下し易い傾向にあることを意味する。通常、熱収縮性ポリエステル系フィルムロールは、20～25℃程度の環境下で保管されるが、上記Zが10%以下のものであれば、このような環境下で長期間保管した後に容器などの被覆に用いても、保管前のものとほとんど変わらない収縮仕上り外観を呈することができる。他方、上記Zが10%を超えるようなフィルムは、常温程度の環境下で長期間保管した後に、容器などに被覆収縮させると、特に熱風を熱源とした場合に、収縮斑が生じ易く、その結果収縮白化が発生し易い傾向にある。上記Zは7%以下であることがより好ましく、5%以下であることがさらに好ましい。

【0037】〔極限粘度〕本発明のフィルムロールに巻回されるフィルムは、極限粘度が0.66dl/g以上であることが好ましい。この極限粘度は、フィルムを構成するポリエステルの分子量の指標となるものである。

【0038】フィルムを容器などに被覆収縮させる際に、該フィルムには収縮応力が発生するが、収縮時間に対する収縮応力の低下がほとんどないか、非常に少ないものであれば、収縮初期に発生した収縮斑などの収縮欠陥が、該収縮応力によって改善され、美麗な収縮仕上り外観を呈するようになる。しかしながら、極限粘度が0.66dl/gを下回るフィルムでは、フィルムを構成するポリエステルの分子量が低く、収縮応力が時間と共に急激に低下するため、収縮初期の欠陥が改善されず、収縮斑や収縮白化などが残り易く、収縮仕上り外観が劣るものとなる傾向にある。また、極限粘度が0.66dl/gを下回る場合は、フィルムを構成しているポリエステルの分子量が低く、フィルムの機械的強度も劣るため、例えば、後述する「破断率」が10%を超える場合がある。極限粘度は0.68dl/g以上であることがより好ましく、0.70dl/g以上であることがさらに好ましい。

【0039】なお、極限粘度があまり高いものでは、フィルム製造工程での製膜性が低下する傾向にあることから、極限粘度の上限は1.5dl/g、好ましくは1.3dl/gであることが望ましい。

【0040】〔耐破れ性〕本発明のフィルムロールに巻回されているフィルムは、良好な機械的強度を有していることが好ましく、その目安として、フィルムの最大収縮方向と直交する方向についての引張試験を、複数の熱収縮性ポリエステル系フィルム試験片について、チャック間距離100mm、試験片幅15mm、温度23℃、引張速度200mm/分の条件で行ったとき、上記破断率が10%以下であることが好ましい条件として挙げられる。なお、この試験条件は、JIS K 7127に

準じたものである。

【0041】上記条件は、換言すれば、5%も伸びないうちに破断してしまうフィルムが、全試験片数の10%(1割)以下である、という意味である。本発明に用いられる熱収縮性ポリエステル系フィルムでは、主に最大収縮方向にポリエステル分子が配向しているが、こうしたフィルムでは一般に、分子の配向方向に沿って最も裂けやすい。よって、上記条件を満足し得ないフィルムでは、印刷やスリット、溶剤接着などの工程において、フィルムにかかる張力の変動に基づく破断のトラブルが発生し易くなるのである。破断伸度5%以下の試験片数は少なければ少ないほど好ましく、0%であれば最も好ましい。上記破断率を10%以下とするためには、例えば、フィルムの極限粘度を上記範囲内とすることが好ましい。

【0042】〔最大熱収縮応力値〕本発明のフィルムロールに係るフィルムでは、フィルムの最大収縮方向の熱収縮試験を、90℃の熱空气中、試験片幅20mm、チャック間距離100mmの条件で行ったとき、測定される最大熱収縮応力値が3.0MPa以上であることが好ましい。最大熱収縮応力値が3.0MPa未満であると、収縮応力の不足により容器などに被覆収縮させたフィルムが緩んだり、フィルムの機械的強度不足により耐破れ性に劣るといった問題が生じ易い傾向にある。より好ましくは、4.0MPa以上、さらに好ましくは6.0MPa以上である。

【0043】なお、上記最大熱収縮応力値は、以下のようにして測定する。

(I) 熱収縮性フィルムから、最大収縮方向を長さ方向とし、長さ200mm、幅20mmの試験片を切り出す。

(II) 熱風式加熱炉を備えた引張試験機(例えば、東洋精機製「テンシロン」)の加熱炉内温度を90℃にする。

(III) 送風を止め、加熱炉内に上記試験片をセットする。チャック間距離は100mm(一定)とする。

(IV) 加熱炉の扉を静かに閉め、送風(温度90℃、吹き出し速度5m/秒の熱風を、奥、左および右の三方向から供給)を再開し、熱収縮応力を検出・測定する。

(V) 測定チャートから最大値を読み取り、これを最大熱収縮応力値(MPa)とする。

【0044】次に、本発明のフィルムロールに巻回されたフィルムの組成について説明する。

【0045】〔フィルム組成〕従来の熱収縮性ポリエステル系フィルムにおいては、熱収縮工程でフィルムが加熱されてある温度まで到達した場合、フィルムを構成するポリエステルの組成によっては熱収縮率が飽和してしまい、それ以上高温に加熱しても、それ以上の収縮が得られないことがある。このようなフィルムは、比較的低温で熱収縮することができる利点がある。しかし、上述

の熱風トンネルで熱収縮させた場合や、熱収縮前に常温程度以上の雰囲気下で長期間保管した後で熱収縮させた場合に、上述した収縮白化現象が起こり易い。この収縮白化現象は、ポリエステル分子鎖が部分的に結晶化して、結晶部分の光の屈折率が非晶部分と異なるため、起こるのではないかと考えられる。

【0046】しかし本発明者等は、多価アルコール成分 100モル%中、1, 4-シクロヘキサジメタノール成分を 10モル%以上とすることで、上記収縮白化を抑制し得ることを見出した。

【0047】他方、1, 4-シクロヘキサジメタノール成分量が 50モル%を超えると、フィルムの収縮率が必要以上に高くなり過ぎて、熱収縮工程でラベルの位置ずれや図柄の歪みが発生する恐れがある。また、フィルムの耐溶剤性が低下するため、印刷工程でインキの溶媒（酢酸エチルなど）によってフィルムの白化が起きたり、フィルムの耐破れ性が低下するため好ましくない。

【0048】また、詳細は後述するが、本発明の熱収縮性ポリエステル系フィルムでは、耐破れ性、強度、耐熱性などを発揮させるために、エチレンテレフタレートユニットを主たる構成ユニットとすることが望ましい。これに対し、1, 4-シクロヘキサジメタノール成分は、フィルムの結晶性を下げて非晶化度合いを高め、より高い熱収縮性を発現するものである。

【0049】従って、多価アルコール成分 100モル%中、1, 4-シクロヘキサジメタノール成分量が 10モル%未満では、エチレンテレフタレートユニットが多くなってフィルムの結晶性が高くなるため、収縮不足や部分的な結晶化による白化現象が発生する恐れがある。また、耐溶剤性が高くなり過ぎて、テトラヒドロフランや 1, 3-ジオキソランなどの溶剤を用いてフィルムをチューブ状体に接着加工する際に、接着不良が発生することがあり、好ましくない。多価アルコール成分 100モル%中、1, 4-シクロヘキサジメタノール成分量は 12モル%以上、好ましくは 14モル%以上であって、45モル%以下、好ましくは 40モル%以下であることが推奨される。

【0050】多価アルコール成分を形成するための他の多価アルコール類としては、後述するように、エチレンテレフタレートユニットを形成するため、エチレングリコールが用いられる。その他、プロピレングリコール、トリエチレングリコール、1, 4-ブタンジオール、1, 6-ヘキサジオール、3-メチル-1, 5-ペンタンジオール、ネオペンチルグリコール、2-メチル-1, 5-ペンタンジオール、2, 2-ジエチル-1, 3-プロパンジオール、1, 9-ノナンジオール、1, 10-デカンジオールなどのアルキレングリコール、トリメチロールプロパン、グリセリン、ペンタエリスリトール、ジエチレングリコール、ダイマージオール、ポリオキシテトラメチレングリコール、ポリエチレングリコー

ル、ビスフェノール化合物またはその誘導体のアルキレンオキサイド付加物、なども併用可能である。

【0051】また、多価アルコール類ではないが、 ε -カプロラクトンに代表されるラクトン類も一部使用してもよい。ラクトン類は、開環して両端にエステル結合を有するユニットとなるものであり、1つのラクトン類由来のユニットが、カルボン酸成分であり、かつ、アルコール成分であると考えることができる。よって、ラクトン類を用いる場合、1, 4-シクロヘキサジメタノール成分量は、多価アルコール成分量に、ラクトン類由来のユニット量を加えた量を 100モル%として計算する。また、多価カルボン酸成分の量を計算する際も、多価カルボン酸成分量に、ラクトン類由来のユニット量を加えた量を 100モル%として計算する。

【0052】フィルムの耐破れ性、強度、耐熱性などを考慮すれば、熱収縮性ポリエステル系フィルムの構成ユニット 100モル%中、エチレンテレフタレートユニットが 50モル%以上となるように組成を選択することが好ましい。従って、多価カルボン酸成分 100モル%中、テレフタル酸成分（テレフタル酸またはそのエステルからなる成分）を 50モル%以上、多価アルコール成分 100モル%中、エチレングリコール成分を 50モル%以上、とすることが好ましい。エチレンテレフタレートユニットは、55モル%以上がより好ましく、60モル%以上がさらに好ましい。

【0053】ただし、本発明では、多価アルコール成分 100モル%中、1, 4-シクロヘキサジメタノール成分を 10モル%以上とするので、エチレングリコール成分は 90モル%以下である。

【0054】多価カルボン酸成分を形成するための多価カルボン酸類としては、上記のテレフタル酸（およびそのエステル）の他、芳香族ジカルボン酸、それらのエステル形成誘導体、脂肪族ジカルボン酸などが利用可能である。芳香族ジカルボン酸としては、例えばイソフタル酸、ナフタレン-1, 4-もしくは-2, 6-ジカルボン酸、5-ナトリウムスルホイソフタル酸などが挙げられる。またこれらの芳香族ジカルボン酸やイソフタル酸、テレフタル酸のエステル誘導体としてはジアルキルエステル、ジアリールエステルなどの誘導体が挙げられる。脂肪族ジカルボン酸としては、グルタル酸、アジピン酸、セバシン酸、アゼライン酸、シュウ酸、コハク酸などや、通常ダイマー酸と称される脂肪族ジカルボン酸が挙げられる。さらに、p-オキシ安息香酸などのオキシカルボン酸、無水トリメリット酸、無水ピロメリット酸などの多価カルボン酸を、必要に応じて併用してもよい。

【0055】上記熱収縮率（A）、（B）および（C）の制御を容易にするためには、フィルムを、エチレンテレフタレートユニットを主体とし、1, 4-シクロヘキサジメタノール成分といずれかの多価カルボン酸成分

10

20

30

40

50

から形成されるエステルユニット以外に、ガラス転移温度（ T_g ）を低下させるユニットを、フィルムの全構成ユニット100モル%中、0.5～30モル%程度導入することが好ましい。なお、上記の T_g を低下させるユニットとしては、多価アルコール成分として、1, 3-プロパンジオール成分、1, 4-ブタンジオール成分、ダイマージオール成分、またはポリオキシテトラメチレングリコール成分を有するエステルユニットや、多価カルボン酸成分として、ダイマー酸、アジピン酸、セバシン酸、アゼライン酸などの脂肪族ジカルボン酸成分を有するエステルユニット、および ϵ -カプロラクトン由来のユニットが好ましいものとして挙げられ、これらの1種または2種以上を導入すればよい。なお、 T_g を低下させるエステルユニットは、上記した多価アルコール成分のいずれかと多価カルボン酸成分のいずれか同士から形成されるものであってもよい。

【0056】さらに、上式（1）で規定する熱収縮率（A）の熱収縮率の変化量Zの制御を容易にする点からも、上記の T_g を低下させるユニットを、フィルムの全構成ユニット100モル%中、0.5～30モル%程度導入することが好ましい。 T_g を低下させるユニットとしては、熱収縮率（A）、（B）および（C）の制御の点から好ましいエステルユニットのうち、多価アルコール成分として1, 4-ブタンジオール成分、ダイマージオール成分、またはポリオキシテトラメチレングリコール成分を有するエステルユニット、および多価カルボン酸成分としてダイマー酸成分を有するエステルユニットが特に推奨される。

【0057】熱収縮性ポリエステル系フィルムを構成するポリエステルは常法により溶融重合することによって製造できるが、ジカルボン酸類とグリコール類とを直接反応させ得られたオリゴマーを重縮合する、いわゆる直接重合法、ジカルボン酸のジメチルエステル体とグリコール類とをエステル交換反応させたのちに重縮合する、いわゆるエステル交換法などが挙げられ、任意の製造法を適用することができる。また、その他の重合方法によって得られるポリエステルであってもよい。なお、ラクトン類由来のユニットの導入は、例えば、上記の重縮合前にラクトン類を添加して重縮合を行う方法や、上記の重縮合により得られたポリマーとラクトン類を共重合する方法などにより達成できる。

【0058】また、必要に応じて、シリカ、二酸化チタン、カオリン、炭酸カルシウムなどの微粒子をフィルム原料に添加してもよく、さらに酸化防止剤、紫外線吸収剤、帯電防止剤、着色剤、抗菌剤などを添加することもできる。

【0059】次に、本発明の熱収縮性ポリエステル系フィルムロールを得るための好ましい製造方法について説明する。

【0060】本発明のフィルムロールを製造するに当た

っては、[I] フィルム組成の変動を抑制すること、[II] フィルムの延伸工程においてフィルム表面の温度変動を抑制すること、および[III] フィルムの延伸工程において、段階的に延伸を行うこと、が重要となる。このような製造方法を採用することで、熱収縮率（A）～（C）の平均値を上記の範囲内にすると共に、これらの熱収縮率の変動を上記範囲内に制御することが可能となる。また、上述の他の物性を確保することもできる。

【0061】[フィルム組成の変動抑制] 一般に熱収縮性ポリエステル系フィルムは、熱収縮特性と強度などを両立させる観点から、2種以上の種類・組成の異なるポリマーをブレンドしたり、共重合モノマー成分を複数にするなどして、主たる構成ユニット以外に他の構成ユニットを原料ポリマー中に導入して、得られるフィルムの特性を変化させる手法が採用されている。ここで、他の構成ユニットをフィルム中に含有させる手法としては、共重合を行ってこの共重合ポリマーを単独使用する方式と、異なる種類のホモポリポリマーあるいは共重合ポリマーをブレンドする方式とがある。

【0062】共重合ポリマーを単独使用する方式では、フィルムロールに巻回された長尺フィルムにおいて、組成の変動はほとんど起こらない。

【0063】一方、ブレンド方式では、ブレンド比率を変更するだけでフィルムの物性を容易に変更でき、多品種のフィルムの工業生産にも対応できるため、工業的には広く行われている。そして、このようなポリマーブレンドの場合に、1本のロールに巻回されるフィルムの組成変動や物性変動が大きくなり易いことが見出されている。よって、ブレンド方式の場合には、下記の手法を用いることが好ましい。

【0064】（a）チップ形状の均一化
ブレンド方式では、通常、組成の異なる複数の原料ポリエステルチップをホッパ内でブレンドした後、溶融混練して押出機から押出して、フィルム化する。例えば、原料となるポリエステルが3種類ある場合、3個のホッパに夫々のポリエステルチップを連続式あるいは間欠式に供給し、必要に応じて緩衝ホッパを介して、最終的には、押出機直前あるいは直上のホッパ（便宜上「最終ホッパ」という）で3種類のポリエステルチップを混ぜながら、押出機の押出量に合わせて原料チップを定量的に押出機に供給してフィルムを形成する。

【0065】ところが、最終ホッパの容量あるいは形状によっては、最終ホッパ内のチップ量が多い場合と残量が少なくなった場合に、最終ホッパから押出機へと供給されるチップの組成が異なってくるという原料偏析の現象が発生していることが本発明者等によって見出された。この問題は、各種ポリエステルチップの形状あるいは比重が異なっている場合、特に、顕著に現れる。その結果、長尺フィルムの1, 4-シクロヘキサジメタノール成分などの含有率が変動してしまうのである。

10

20

30

40

50

【0066】1, 4-シクロヘキサンジメタノール成分などの含有率の変動の少ないフィルムを得るためには、フィルムを構成するポリエステル組成変動を低減する手段として、使用する複数種のポリエステルチップの形状を合わせて、最終ホッパ内での原料偏析の現象を抑止することが好ましい。

【0067】ポリエステルの原料チップは、通常、重合後に熔融状態で重合装置よりストランド状で取り出され、直ちに水冷された後、ストランドカッターでカットされて形成される。このため、ポリエステルのチップは、通常、断面が楕円形の楕円柱状となる。このとき、使用量の最も多いポリエステルチップに混合される他のポリエステルチップとして、使用量の最も多いポリエステルの原料チップの断面楕円の平均長径(mm)、平均短径(mm)および平均チップ長さ(mm)に対して、夫々±20%以内の範囲であるものを用いれば、上記原料偏析を低減させ得ることを突き止めた。これらの平均値が夫々±15%以内の範囲のものを用いることがより好ましい。

【0068】チップの大きさに違いがある場合、最終ホッパ内をチップの混合物が落下していくときに、小さいチップは先に落下し易い。このため、最終ホッパ内のチップ残量が少なくなると、大きいチップの比率が多くなり、これが原料偏析の原因になるのである。しかし、上記範囲内のチップを用いることで、これらの原料偏析を低減させることができ、組成の均一な長尺フィルムを得ることができる。

【0069】なお、異なる組成のホモポリエステル同士、あるいはホモポリエステルと共重合ポリエステルのブレンドして用いても、例えば、相溶性が悪いことに起因するフィルムの白化などの問題は起こらない。これは、後述する押出機内での熔融混練工程で、原料ポリエステルがかなり加熱されるため、夫々のポリエステルの間でエステル交換反応が起こり、押出機から押出されるときには、同じような組成の共重合ポリエステルの混合物に変性する傾向があるからである。このことは、フィルムのTgを示すピークが一つしか観察されないことから確認できる。

【0070】(b) ホッパ形状の適正化
上述の最終ホッパ形状の適正化も、組成が均一な長尺フィルムを得るための好ましい手段である。すなわち、最終ホッパとして漏斗状ホッパを用い、その傾斜角を65°以上にすることで、大きいチップも小さいチップと同様に落とし易くすることができ、内容物の上端部が水平面を保ちつつ下降していくため、原料偏析の低減に効果的である。より好ましい傾斜角は70°以上である。なお、ホッパの傾斜角とは、漏斗状の斜辺と、水平な線分との間の角度である。最終ホッパの上流に複数のホッパを使用してもよく、この場合、いずれのホッパにおいても、傾斜角を65°以上、より好ましくは70°以上と

するとよい。

【0071】(c) ホッパ容量の適正化
ホッパ内での原料偏析を低減する手段として、使用するホッパの容量を適正化することも好ましい手段である。ここで、ホッパの適正な容量としては、押出機の1時間当たりの吐出量の15～120質量%の範囲内である。この吐出量の15質量%程度以上の容量がホッパにないと、原料の安定供給が難しいこと、また、大きすぎるホッパでは、原料チップ混合物が長時間に亘ってホッパ内に留まることとなり、その間にチップの偏析が生じる恐れがあること、などがホッパ容量を上記範囲内とする理由である。ホッパ容量は、押出機の1時間当たりの吐出量の20～100質量%の範囲内であることがより好ましい。

【0072】(d) 微粉体の低減
使用する原料チップの削れなどにより発生する微粉体の比率を低減することも、1, 4-シクロヘキサンジメタノール成分などの含有率の変動を抑制するために好ましい手段である。微粉体が原料偏析の発生を助長するので、工程内で発生する微粉体を除去して、ホッパ内に含まれる微粉体の比率を低減することが好ましい。含まれる微粉体の比率は、原料チップが押出機に入るまでの全工程を通じて、1質量%以内に制御することが好ましく、0.5質量%以内に制御することがさらに好ましい。具体的には、ストランドカッターでチップ形成時に篩を通す方法、原料チップを空送などする場合にサイクロン式エアフィルタを通す方法などにより、微粉体を除去すればよい。

【0073】長尺フィルムの組成の均一化を図るためには、上記(a)～(d)のいずれかを採用すればよい。これらの4つの手段のうち、2つ以上を採用することがより好ましく、(a)～(d)のすべてを採用することがさらに好ましい。

【0074】〔延伸工程におけるフィルム表面温度の均一化〕長尺フィルムの物性(特に熱収縮特性)を変動させる要因には、上述のポリマー成分の組成変動の他に、フィルムを延伸する際の工程変動も挙げられる。すなわち、長尺フィルムの熱収縮特性変動を低減するには、フィルムを延伸する工程での温度変動を抑制して、フィルムの表面温度の変動幅をできるだけ低減することが好ましい。

【0075】ポリエステル系フィルムの場合、テンターを用いて横方向に一軸延伸する際には、延伸前の予備加熱工程、延伸工程、延伸後の熱処理工程、緩和処理、再延伸処理工程などがある。特に、予備加熱工程、延伸工程の各段階および延伸後の熱処理工程において、任意ポイントにおいて測定されるフィルムの表面温度の変動幅が、平均温度±1℃以内であることが好ましく、平均温度±0.5℃以内であればさらに好ましい。

【0076】特に予備加熱工程、延伸工程、および延伸

後の熱処理工程での温度変動は、熱収縮率の変動に大きく影響を及ぼす。従って、これらの工程でのフィルムの表面温度の変動幅が小さいと、フィルム全長に亘って同一温度で延伸や熱処理されることになって、熱収縮挙動が均一化する。勿論、緩和処理や再延伸処理工程においても、フィルムの表面温度の変動幅が小さいことが好ましい。

【0077】フィルム表面温度の変動を小さくするには、例えば、フィルムを加熱する熱風の風速を制御できるようにインバーターを取り付けた風速変動抑制設備を用いたり、熱源に500kPa以下(5kgf/cm²以下)の低圧蒸気を使用して、熱風の温度変動を抑制できる設備などを用いるとよい。

【0078】任意ポイントにおいて測定されるフィルムの表面温度の変動幅とは、例えば、延伸工程に入ってから2m経過したところで、フィルム製造中、連続的にフィルム表面温度を、例えば赤外式の非接触表面温度計で測定した場合の変動幅をいう。1ロール分のフィルム製造が終了した時点で、平均温度が算出できるので、フィルム表面温度の変動幅が、平均温度±1℃以内であれば、フィルムの定常領域の全長に亘って同条件で延伸されていることとなり、熱収縮挙動の変動も小さくなる。

【0079】「段階的な延伸」本発明に係るフィルムにおいては、最大収縮方向がフィルム横(幅)方向であることが、生産効率上、実用的であるので、以下、最大収縮方向を横方向とする場合の延伸法の例を示す。なお、最大収縮方向をフィルム縦(長手)方向とする場合も、下記方法における延伸方向を90°変えるなど、通常の操作に準じて延伸することができる。

【0080】フィルムの横方向の延伸は、Tg-20℃～Tg+40℃の範囲内の所定温度で行う。なお、延伸は2段階以上、好ましくは3段階以上に分け、最終延伸倍率が未延伸フィルムに対して3～6倍、好ましくは3.5～5.5倍となるようにする。例えば、延伸を3段階に分けて行う場合、第1段階の延伸を1.1～1.5倍とし、第2段階の延伸を、第1段階の延伸で得られたフィルム幅に対して1.3～1.7倍とし、さらに第3段階の延伸を、第2段階の延伸で得られたフィルム幅に対して1.5～2.5倍とし、且つ、最終延伸倍率が上記範囲内となるようにする。

【0081】なお、第2段階以降の各段階での延伸温度は、上記の温度範囲内で、1つ前の段階の延伸温度と同じにするか、1～10℃程度低くすることが好ましく、後者の場合、延伸開始時(第1段階)と延伸終了時(最終段階)の温度差を5～20℃の範囲とすることが推奨される。フィルムの熱収縮率制御の観点からは、延伸の段階数は多い方が好ましいが、あまり段階数が多すぎると、工業生産における延伸設備の設計が困難となるため、6段階以下、好ましくは4段階以下とすることが望ましい。

【0082】このように、フィルムの最大収縮方向の延伸を段階的に行うことで、低温から高温までの幅広い温度域でのフィルムの熱収縮率をより精密に制御することが可能となるため、フィルムの熱収縮率(A)～(C)を、夫々上記範囲内とすることができる。すなわち、上記の延伸を1段階で行ったフィルムでは、例えば、熱収縮率(B)の平均値が上記範囲となるように、延伸倍率を調整するなどして製造した場合であっても、熱収縮率(A)や熱収縮率(C)までも上記範囲内とすることは極めて困難である。

【0083】次に具体的なポリエステル系フィルムの製造例を説明する。

【0084】「ポリエステル系フィルムの製造例」上記手段(a)を満足する大きさに制御した原料ポリエステルチップを、ホップドライヤー、パドルドライヤーなどの乾燥機、または真空乾燥機を用いて乾燥し、押出機を用いて200～300℃の温度でフィルム状に押出す。あるいは、未乾燥のポリエステル原料チップをベント式押出機内で水分を除去しながら同様にフィルム状に押出す。押出しに際してはTダイ法、チューブラ法など、既存のどの方法を採用しても構わない。上記押出し後は、キャストイングロールで冷却(急冷)して未延伸フィルムを得る。なお、この「未延伸フィルム」には、フィルム送りのために必要な張力が作用したフィルムも含まれるものとする。

【0085】次いで、上記未延伸フィルムに対して延伸処理を行う。上述の通り、最大収縮方向がフィルム横(幅)方向であることが、生産効率上、実用的であるので、ここでも、最大収縮方向を横方向とする場合の延伸法の例を示す。なお、最大収縮方向をフィルム縦(長手)方向とする場合も、下記方法における延伸方向を90°変えるなど、通常の操作に準じて延伸することができる。

【0086】熱収縮性ポリエステル系フィルムの厚み分布を均一化させることに着目すれば、テンターなどを用いて横方向に延伸する際、延伸工程に先立って予備加熱工程を行うことが好ましい。この予備加熱工程では、熱伝導係数が0.00544J/cm²・sec・℃(0.0013カロリー/cm²・sec・℃)以下となるように、低風速で、フィルム表面温度がTg+0℃～Tg+60℃の範囲内のある温度になるまで加熱を行うことが好ましい。

【0087】横方向の延伸は、上記「段階的な延伸」で述べた手法に従って行う。その後、50℃～110℃の範囲内の所定温度で、0～15%の伸張あるいは0～15%の緩和をさせながら熱処理し、必要に応じて40℃～100℃の範囲内の所定温度でさらに熱処理をして、熱収縮性ポリエステル系フィルムを得る。なお、本熱処理工程において、フィルムを伸張させながら行う場合は、フィルムの最終延伸倍率は、かかる伸張率も含めて

計算し、算出される最終延伸倍率が未延伸フィルムに対して上記範囲を満たすようにすればよい。また、この横延伸工程においては、上述のように、フィルム表面温度の変動を小さくできる設備を使用することが推奨される。

【0088】延伸の方法としては、テンターでの横1軸延伸ばかりでなく、縦方向に1.0倍～4.0倍、好ましくは1.1倍～2.0倍の延伸を施してもよい。このようい2軸延伸を行う場合は、逐次2軸延伸、同時2軸延伸のいずれでもよく、必要に応じて、再延伸を行って

もよい。また、逐次2軸延伸においては、延伸の順序として、縦横、横縦、縦横縦、横縦横などのいずれの方式でもよい。これらの縦延伸工程あるいは2軸延伸工程を採用する場合においても、横延伸と同様に、予備加熱工程、延伸工程等において、フィルム表面温度の変動をできるだけ小さくすることが好ましい。

【0089】延伸に伴うフィルムの内部発熱を抑制し、幅方向のフィルム温度斑を小さくする点に着目すれば、延伸工程の熱伝達係数は、 $0.00377\text{ J}/\text{cm}^2 \cdot \text{sec} \cdot ^\circ\text{C}$ ($0.0009\text{ カロリー}/\text{cm}^2 \cdot \text{sec} \cdot ^\circ\text{C}$) 以上とすることが好ましい。 $0.00544 \sim 0.00837\text{ J}/\text{cm}^2 \cdot \text{sec} \cdot ^\circ\text{C}$ ($0.0013 \sim 0.0020\text{ カロリー}/\text{cm}^2 \cdot \text{sec} \cdot ^\circ\text{C}$) がより好ましい。

【0090】〔その他〕本発明における熱収縮性ポリエステル系フィルムロールは、幅0.2m以上の熱収縮性フィルムを巻き取りコア（芯）に長さ300m以上巻取ったものであることが好ましい。幅が0.2mに満たないフィルムのロールは、工業的に利用価値の低いものであり、また、長さ300mに満たないフィルムロールは、フィルムの巻長が少ないために、フィルムの全長に亘る熱収縮率変動が小さくなるので、本発明の効果が発現し難くなる。フィルムロールの幅は0.3m以上がより好ましく、0.4m以上がさらに好ましい。また、ロールに巻回されるフィルムの長さは400m以上がより好ましく、500m以上がさらに好ましい。

【0091】フィルムロールの幅および巻長の上限は特に制限されるものではないが、取扱いのしやすさから、一般的には幅1.5m以下、巻長はフィルム厚み45 μm の場合に6000m以下が好ましい。また、巻き取りコアとしては、通常、3インチ、6インチ、8インチなどのプラスチックコア、金属製コア、あるいは紙管を使用することができる。

【0092】本発明の熱収縮性ポリエステル系フィルムロールを構成するフィルムの厚みは特に限定するものではないが、例えばラベル用熱収縮性ポリエステル系フィルムとしては、10～200 μm が好ましく、20～100 μm がさらに好ましい。

【0093】

【実施例】以下、実施例によって本発明をさらに詳述す

るが、下記実施例は本発明を制限するものではなく、本発明の趣旨を逸脱しない範囲で変更実施する場合は、本発明に含まれる。なお、合成例で得られたチップ、および実施例や比較例で得られたフィルムの物性の測定方法は、以下の通りである。

【0094】（1）定常領域の確認と試料切り出し部の設定

後述する実施例および比較例で得られた長さ1000mのフィルムが巻回されたフィルムロールについて、フィルムの第2端部（巻き終り部）から20m間隔で5点試料を切り出し、フィルムの第1端部（巻き始め部）から200m内側の部分から前記第1端部に向けて20m間隔で5点の試料を切り出し、これら試料の最大収縮方向の熱収縮率（A）（後述する）を測定した。各試料の熱収縮率（A）は、20%以内の幅に収まっていた。しかもフィルムの製造中、製造・延伸工程は安定していた。従って各フィルムロールは、フィルムの全長に亘って定常領域に該当していることが確認された。

【0095】また、各物性測定においては、1番目の試料切り出し部をフィルムの第2端部（巻き終わりから0m）とし、最終の試料切り出し部は、フィルムの第1端部（巻き始めから0m）とし、全部で11箇所の試料切り出し部から試料を採取した。各物性測定においては、特に断らない限り、各試料切り出し部から10個の試料（試験片）を切り出し、各試料切り出し部における10個の試料（試験片）の物性の平均値を、その切り出し部における試料の物性値とした。

【0096】（2）組成

試料（原料チップまたはフィルム）を、クロロホルムD（ユーリソップ社製）とトリフルオロ酢酸D1（ユーリソップ社製）を10：1（体積比）で混合した溶媒に溶解させて、試料溶液を調製し、NMR（「GEMINI-200」；Varian社製）を用いて、温度23℃、積算回数64回の測定条件で試料溶液のプロトンのNMRを測定する。NMR測定では、プロトンのピーク強度に基づいて、フィルムを構成する成分の構成比率を算出する。

【0097】（3）極限粘度

試料（チップまたはフィルム）0.05gを精秤し、25mlのフェノール／テトラクロロエタン＝3／2（質量比）の混合溶媒に溶解した後、オストワルド粘度計を用いて30±0.1℃で測定する。極限粘度 $[\eta]$ は、下式（Huggins式）によって求められる。

【0098】

【数1】

$$[\eta] = \lim_{C \rightarrow 0} \frac{\eta_{sp}}{C}$$

$$\frac{\eta_{sp}}{C} = [\eta] + k[\eta]^2 C$$

$$\eta_{sp} = \frac{t - t_0}{t_0}$$

【0099】ここで、 η_{sp} ：比粘度、 t_0 ：オストワルド粘度計を用いた溶媒の落下時間、 t ：オストワルド粘度計を用いたフィルム溶液の落下時間、 C ：フィルム溶液の濃度である。

【0100】なお、実際の測定では、Huggins式において $k = 0.375$ とした下記近似式で極限粘度を算出する。

【0101】

【数2】

$$\eta_r = \eta_{sp} + 1 = \frac{t}{t_0}$$

$$[\eta] = \frac{1}{1.6} \left\{ (\eta_r - 1) + 3 \times \ln \eta_r \right\}$$

【0102】ここで、 η_r ：相対粘度である。

【0103】(4) 熱収縮率

フィルムを10cm×10cmの正方形に切り出し、下記(A)、(B)あるいは(C)の温度の温水中に、無荷重状態で10秒間浸漬して熱収縮させた後、25℃±0.5℃の水中に10秒浸漬した後、試料の縦および横方向の長さを測定し、下記式に従って求める。

熱収縮率(%) = 100 × (収縮前の長さ - 収縮後の長さ) ÷ (収縮前の長さ)

ここで、(A)：75℃±0.5℃、(B)：85℃±0.5℃、(C)：95℃±0.5℃である。最も収縮率の大きい方向を最大収縮方向とする。また、(A)の温度の温水を用いる熱収縮率測定は、30℃の環境下で250時間保管したフィルムについても行う。

【0104】後述する表5において、平均値(X)は測定した11試料の全ての熱収縮率の平均値を、最大値(Ymax)は11試料のうちの熱収縮率の最大値を、最小値(Ymin)は11試料のうちの最小の熱収縮率を夫々示し、平均値との差も示した。また、保管前後の変化量(Z)は、上式(1)に示すように、所定条件での保管前後のフィルムの熱収縮率(A)の平均値の差(%)である。

【0105】(5) 最大熱収縮応力値

加熱炉付き引張試験機(東洋精機株式会社製「テンシロン」)を用いて測定する。熱収縮前のフィルムから、最大収縮方向の長さが200mmで、幅が20mmの試料を切り出し、予め90℃に加熱しておいた引張試験機の

22

送風を止め、試料をチャック間距離100mmとして取り付け、速やかに加熱炉の扉を閉め、送風(温度90℃、吹き出し速度5m/秒の熱風を、奥、左および右の三方向から供給)を開始した時に検出される収縮応力を測定し、測定チャートから得られる最大値を最大熱収縮応力値(MPa)とする。

【0106】(6) 収縮仕上り性不良率

フィルムをヒートシールにより接着させてチューブを作製し、これを裁断して熱収縮性ポリエステル系フィルムラベルを得る。次いで、容量300mlのガラス瓶にラベルを装着した後、170℃、風速12m/秒の熱風式熱収縮トンネルの中を15秒で通過させて、ラベルを収縮させる。収縮白化、収縮斑、ラベル端部の欠陥(折れ込み、ギザギザ形状)の程度を目視で判断し、収縮仕上り性を5段階で評価する。基準は、5：仕上り性最良、4：仕上り性良、3：収縮白化、収縮斑またはラベル端部の欠陥少し有り(2ヶ所以内)、2：収縮白化、収縮斑またはラベル端部の欠陥有り(3～5ヶ所)、1：収縮白化、収縮斑またはラベル端部の欠陥多い(6ヶ所以上)とする。この基準で4以上を合格レベル、3以下のものを不良とし、下式に従って、収縮仕上り性における不良率(%)を求める。

収縮仕上り性不良率 = 100 × 不良サンプル数 ÷ サンプル数。

【0107】合成例1

エステル化反応釜に、57036質量部のテレフタル酸、35801質量部のエチレングリコール、および15843質量部の1,4-シクロヘキサジメタノールを仕込み、圧力：0.25MPa、温度：220～240℃の条件で120分間エステル化反応を行った。次いで、反応釜内を常圧とし、酢酸コバルト・4水塩(重合触媒)6.34質量部、チタニウムテトラブトキシド(重合触媒)8質量部を加え、10分間攪拌後、反応系内を徐々に減圧し、75分間で0.5hPaとすると共に、温度を280℃に昇温した。温度280℃で熔融粘度が7000ポイズとなるまで攪拌を続けて重合反応を行い(約40分間)、その後水中にストランド状に吐出して冷却し、得られたストランドをストランドカッターで切断してポリエステルAのチップを得た。

【0108】合成例2～8

合成例1と同様の方法により、表1および表2に示すポリエステルB～Hのチップを得た。

【0109】合成例9

攪拌機、温度計および部分還流式冷却器を備えたステンレススチール製オートクレーブに、多価カルボン酸成分としてジメチルテレフタレート(DMT)100モル%と、多価アルコール成分として、エチレングリコール(EG)68モル%と1,4-シクロヘキサジメタノール(CHDM)32モル%を、多価アルコールがモル比でメチルエステルの2.2倍になるように仕込み、エ

ステル交換触媒として酢酸亜鉛を 0.05 モル% (酸成分に対して) と、重縮合触媒として三酸化アンチモン 0.025 モル% (酸成分に対して) を添加し、生成するメタノールを系外へ留去しながらエステル交換反応を行った。その後、280℃で26.7Paの減圧条件下で重縮合反応を行った。得られたポリエステルを熔融状態で重合装置からストランド状で取り出し、直ちに水冷 *

* し、その後、ストランドカッターでカットして、ポリエステルチップ I を得た。

【0110】 合成例 10, 11

合成例 9 と同様の方法により、表 1 および表 2 に示すポリエステル J, K のチップを得た。

【0111】

【表 1】

	チップ組成 (モル%)								重合触媒 (ppm)		
	多価カルボン酸成分		多価アルコール成分					ε-CLユニット			
	TPA	DiA	EG	CHDM	NPG	BD	DEG		Ti	Co	Sb
チップA	100	—	67	32	—	—	1	—	15	20	—
チップB	100	—	67	—	32	—	1	—	15	20	—
チップC	100	—	67	32	—	—	1	—	15	20	—
チップD	100	—	67	32	—	—	1	—	15	20	—
チップE	100	—	99	—	—	—	1	—	—	—	160
チップF	100	—	—	—	—	100	—	—	90	—	—
チップG	59	—	—	—	—	59	—	41	15	—	—
チップH	88	12	99	—	—	—	1	—	—	—	150
チップI	100	—	67	32	—	—	1	—	—	—	66
チップJ	100	—	99	—	—	—	1	—	—	—	150
チップK	100	—	—	—	—	100	—	—	—	—	150

【0112】 なお、表 1 中、TPA はテレフタル酸成分を、DiA はダイマー酸成分を、EG はエチレングリコール成分を、CHDM は 1, 4-シクロヘキサンジメタノール成分を、NPG はネオペンチルグリコール成分を、BD は 1, 4-ブタンジオール成分を、DEG はジエチレングリコール成分を、ε-CL ユニットの、ε-カプロラクトン由来のユニットを夫々意味する。

【0113】 この他、表 1 中の「多価カルボン酸成分」量は、チップ中の多価カルボン酸成分量と ε-カプロラクトン由来のユニット量の合計量 100 モル% 中の量を、
30 「多価アルコール成分」量は、チップ中の多価アルコール成分量と ε-カプロラクトン由来のユニットの合計量 100 モル% 中の量を表し、「ε-CL ユニットの」量は、チップ中のエステルユニットと ε-カプロラクトン由来のユニットの合計量 100 モル% 中の量を表す。

【0114】

【表 2】

	チップ形状(平均値)(mm)			極限粘度 (dl/g)
	断面長径	断面短径	チップ長さ	
チップA	3.5	2.7	4.0	0.77
チップB	2.9	2.4	2.2	0.62
チップC	3.4	2.7	4.1	0.80
チップD	2.9	2.4	2.2	0.77
チップE	3.7	2.8	4.0	0.75
チップF	3.7	2.8	3.9	0.80
チップG	3.8	2.8	4.0	0.75
チップH	3.7	2.8	4.1	0.75
チップI	3.5	2.7	3.8	0.80
チップJ	3.7	2.8	3.9	0.72
チップK	3.7	2.6	3.7	1.20

【0115】 実施例 1

上記合成例で得られた各チップを別個に予備乾燥し、表 3 に示したように、チップ A を 49 質量%、チップ E を 31 質量%、および 20 質量%のチップ G を、押出機直上のホッパに、定量スクリュウフィーダーで連続的に別々に供給しながら、このホッパ内で混合し、280℃で単軸式押出機で溶融押出しし、その後急冷して、厚さ 180 μm の未延伸フィルムを得た。ホッパは、原料チップが 100 kg 入る容量を有しており、押出機の吐出量は、1 時間あたり 430 kg である。また、ホッパの傾斜角は 70° であった。

【0116】 この未延伸フィルムを 100℃で 10 秒間予熱した後、テンターで横方向に延伸した。延伸は、まず、85℃で 1.3 倍に延伸し (第 1 段階)、次いで 80℃で、第 1 段階終了時のフィルム幅の 1.5 倍に延伸

し（第2段階）、さらに75℃で、第2段階終了時のフィルム幅の2.0倍に延伸（第3段階）して行った。次いで、75℃で、第3段階終了時のフィルム幅の2%伸張しながら10秒間熱処理を行って、最終延伸倍率（未延伸フィルムに対して）4.0倍、厚さ45μmの熱収縮性ポリエステル系フィルムを1000m以上に亘って連続的に製膜した。フィルムを1000m連続製造したときのフィルム表面温度の変動幅は、予熱工程で平均温度±0.5℃、延伸工程で平均温度±0.5℃、熱処理工程で平均温度±0.5℃の範囲内に制御した。なお、

【0117】得られたフィルムを幅0.4m、長さ1000mにスリットして、3インチ紙管に巻き取り、熱収縮性ポリエステル系フィルムロールを得た。すなわち、実施例1の熱収縮性ポリエステル系フィルムロールでは、原料チップの適正化、ホッパ形状の適正化、およびホッパ容量の適正化といった手法を採用しており、長尺フィルムの全長に亘って組成の変動を小さくしている。また、フィルム延伸の際に、予熱、延伸、熱処理の各工程で、該フィルムの表面温度の変動幅を、平均温度±1.0℃の範囲内に制御して、フィルムの全長に亘って熱収縮挙動の変動を小さくしている。さらに、段階的に延伸を行って、精密な熱収縮率の制御を行っている。得られたフィルムロールのフィルムの組成を表4に、物性を表5に示す。

【0118】実施例2

表3に示したように、チップAを50質量%、チップEを5質量%、45質量%のチップHを、押出機直上のホッパに、定量スクリーフィーダーで連続的に別々に供給しながら、このホッパ内で混合し、280℃で単軸式押出機で熔融押出しし、その後急冷して、厚さ180μmの未延伸フィルムを得た。ホッパは、原料チップが100kg入る容量を有しており、押出機の吐出量は、1時間あたり450kgである。また、ホッパの傾斜角は70°であった。

【0119】この未延伸フィルムを100℃で10秒間予熱した後、テンターで横方向に延伸した。延伸は、まず、85℃で1.3倍に延伸し（第1段階）、次いで80℃で、第1段階終了時のフィルム幅の1.5倍に延伸し（第2段階）、さらに75℃で、第2段階終了時のフィルム幅の2.0倍に延伸（第3段階）して行った。次いで、70℃で、第3段階終了時のフィルム幅の2%伸張しながら10秒間熱処理を行って、最終延伸倍率（未延伸フィルムに対して）4.0倍、厚さ45μmの熱収縮性ポリエステル系フィルムを1000m以上に亘って連続的に製膜した。フィルムを1000m連続製造したときのフィルム表面温度の変動幅は、予熱工程で平均温度±0.5℃、延伸工程で平均温度±0.6℃、熱処理工程で平均温度±0.5℃の範囲内に制御した。得られ

たフィルムを幅0.4m、長さ1000mにスリットして、3インチ紙管に巻き取り、熱収縮性ポリエステル系フィルムロールを得た。

【0120】すなわち、実施例2の熱収縮性ポリエステル系フィルムロールは、原料チップの適正化、ホッパ形状の適正化、およびホッパ容量の適正化といった手法を採用しており、長尺フィルムの全長に亘って組成の変動を小さくしている。また、フィルム延伸の際に、予熱、延伸、熱処理の各工程で、該フィルムの表面温度の変動幅を、平均温度±1.0℃の範囲内に制御して、フィルムの全長に亘って熱収縮挙動の変動を小さくしている。さらに、段階的に延伸を行って、精密な熱収縮率の制御を行っている。得られたフィルムロールのフィルムの組成を表4に、物性を表5に示す。

【0121】比較例1

表3に示したように、チップB75質量%、チップE15質量%、チップF10質量%を事前に混合し、その後予備乾燥した。原料チップが400kg入り、ホッパの傾斜角が60°である同一の形状のホッパを3個直列に並べて一番上流のホッパにチップ混合物を入れ、2個目、3個目（最終ホッパ）へと移動させた。その後、押出機直上のホッパに供給し、280℃で単軸式押出機で熔融押出しし、その後急冷して、厚さ180μmの未延伸フィルムを得た。

【0122】この未延伸フィルムを88℃で10秒間予熱した後、テンターで横方向に75℃で4.0倍延伸した。次いで、79℃で10秒間熱処理を行って、厚さ45μmの熱収縮性ポリエステル系フィルムを1000m以上に亘って連続的に製膜した。フィルムを1000m連続製造したときのフィルム表面温度の変動幅は、予熱工程で平均温度±0.5℃、延伸工程で平均温度±0.6℃、熱処理工程で平均温度±0.5℃の範囲内に制御した。得られたフィルムを幅0.4m、長さ1000mにスリットして、3インチ紙管に巻き取り、熱収縮性ポリエステル系フィルムロールを得た。

【0123】すなわち、比較例1の熱収縮性ポリエステル系フィルムロールは、原料偏析の発生を抑制する手法を積極的に採用しておらず、長尺フィルムの全長に亘って組成の変動が大きくなっている例である。得られたフィルムロールのフィルムの組成を表4に、物性を表5に示す。

【0124】比較例2

表3に示したように、チップC25質量%、チップE49質量%、チップF26質量%を事前に混合し、その後予備乾燥した。原料チップが400kg入り、ホッパの傾斜角が60°である同一の形状のホッパを3個直列に並べて一番上流のホッパにチップ混合物を入れ、2個目、3個目（最終ホッパ）へと移動させた。その後、押出機直上のホッパに供給し、280℃で単軸式押出機で熔融押出しし、その後急冷して、厚さ180μmの未延

10

20

30

40

50

伸フィルムを得た。

【0125】この未延伸フィルムを88℃で10秒間予熱した後、テンターで横方向に73℃で4.0倍延伸した。次いで、72℃で10秒間熱処理を行って、厚さ45μmの熱収縮性ポリエステル系フィルムを1000m以上に亘って連続的に製膜した。フィルムを1000m連続製造したときのフィルム表面温度の変動幅は、予熱工程で平均温度±0.6℃、延伸工程で平均温度±0.6℃、熱処理工程で平均温度±0.5℃の範囲内に制御した。得られたフィルムを幅0.4m、長さ1000mにスリットして、3インチ紙管に巻き取り、熱収縮性ポリエステル系フィルムロールを得た。

【0126】すなわち、比較例2の熱収縮性ポリエステル系フィルムロールは、原料偏析の発生を抑制する手法を積極的に採用しておらず、長尺フィルムの全長に亘って組成の変動が大きくなっている例である。得られたフィルムロールのフィルムの組成を表4に、物性を表5に示す。

【0127】比較例3

表3に示したように、チップD49質量%、チップE31質量%、チップH20質量%を事前に混合し、その後予備乾燥した。原料チップが400kg入り、ホッパの傾斜角が60°である同一の形状のホッパを3個直列に並べて一番上流のホッパにチップ混合物を入れ、2個目、3個目（最終ホッパ）へと移動させた。その後、押出機直上のホッパに供給し、280℃で単軸式押出機で溶融押出しし、その後急冷して、厚さ180μmの未延伸フィルムを得た。

【0128】この未延伸フィルムを88℃で10秒間予熱した後、テンターで横方向に73℃で4.0倍延伸した。次いで、72℃で10秒間熱処理を行って、厚さ45μmの熱収縮性ポリエステル系フィルムを1000m以上に亘って連続的に製膜した。フィルムを1000m連続製造したときのフィルム表面温度の変動幅は、予熱工程で平均温度±0.6℃、延伸工程で平均温度±0.6℃、熱処理工程で平均温度±0.5℃の範囲内に制御した。得られたフィルムを幅0.4m、長さ1000mにスリットして、3インチ紙管に巻き取り、熱収縮性ポリエステル系フィルムロールを得た。

【0129】すなわち、比較例3の熱収縮性ポリエステル系フィルムロールは、原料偏析の発生を抑制する手法を積極的に採用しておらず、長尺フィルムの全長に亘って組成の変動が大きくなっている例である。得られたフ

ィルムロールのフィルムの組成を表4に、物性を表5に示す。

【0130】比較例4および5

上記合成例で得られた各チップを別個に予備乾燥し、表3に示したように、チップIを75質量%、チップJを10質量%および15質量%のチップKを、押出機直上のホッパに定量スクリーフィーダーで連続的に別々に供給しながら、このホッパ内で混合し、280℃で単軸式押出機で溶融押出しし、その後急冷して、厚さ180μmの未延伸フィルムを得た。ホッパは、原料チップが100kg入る容量を有しており、押出機の吐出量は、1時間あたり450kgである。また、ホッパの傾斜角は70°であった。

【0131】上記未延伸フィルムを長さ方向に2等分し、2本の未延伸フィルムロールを得た。各未延伸フィルムについて、100℃で10秒間予熱した後、テンターで横方向に82℃で4.0倍延伸し、続いて80℃で10秒間熱処理を行って、厚さ45μmの熱収縮性ポリエステル系フィルムを1000m以上に亘って連続的に製膜した。フィルムを連続製造したときのフィルム表面温度の変動幅は、比較例4では、予熱工程で平均温度±1.0℃、延伸工程で平均温度±2.5℃、熱処理工程で平均温度±2.0℃の範囲内であった。また、比較例5では、予熱工程で平均温度±0.6℃、延伸工程で平均温度±0.5℃、熱処理工程で平均温度±0.5℃の範囲内に制御した。得られた各フィルムを幅0.4m、長さ1000mにスリットして、3インチ紙管に巻き取り、熱収縮性ポリエステル系フィルムロールを得た。

【0132】すなわち、比較例4の熱収縮性ポリエステル系フィルムロールは、原料チップ形状の均一化、ホッパ形状の適正化、およびホッパ容量の適正化といった手法を採用しており、長尺フィルムの全長に亘って組成の変動を小さくした例である。また、比較例5の熱収縮性ポリエステル系フィルムロールは、上記の手法の採用により、長尺フィルムの全長に亘って組成の変動を小さくすることに加えて、フィルム延伸の際に、予熱、延伸、熱処理の各工程で、該フィルムの表面温度の変動幅を、平均温度±1.0℃の範囲内に制御して、フィルムの全長に亘って熱収縮挙動の変動を小さくした例である。得られた各フィルムロールのフィルムの組成を表4に、物性を表5に示す。

【0133】

【表3】

10

20

30

40

	チップ混合比 (質量%)						
	実施例1	実施例2	比較例1	比較例2	比較例3	比較例4	比較例5
チップA	49	50	—	—	—	—	—
チップB	—	—	75	—	—	—	—
チップC	—	—	—	25	—	—	—
チップD	—	—	—	—	49	—	—
チップE	31	5	15	49	31	—	—
チップF	—	—	10	26	—	—	—
チップG	20	—	—	—	—	—	—
チップH	—	45	—	—	20	—	—
チップI	—	—	—	—	—	75	75
チップJ	—	—	—	—	—	10	10
チップK	—	—	—	—	—	15	15

【0134】

* * 【表4】

		実施例1	実施例2	比較例1	比較例2	比較例3	比較例4	比較例5
多価カルボン酸成分 (モル%)	TPA	90.8	95.0	100	100	91	100	100
	DiA	—	5.0	—	—	—	—	—
多価アルコール成分 (モル%)	CHDM	15.9	17.0	—	8.4	15.9	25.3	25.3
	EG	62.1	80.8	65.8	64.6	62.3	59.1	59.1
	NPG	—	—	22.6	—	—	—	—
	BD	10.8	—	9.4	24.9	10.9	13.8	13.8
	DEG	2.00	2.2	2.2	2.1	1.9	1.8	1.8
ε-CLユニット(モル%)		9.2	—	—	—	9.0	—	—

【0135】なお、表4中、TPAはテレフタル酸成分を、DiAはダイマー酸成分を、EGはエチレングリコール成分を、CHDMは1,4-シクロヘキサジメタノール成分を、NPGはネオペンチルグリコール成分を、BDは1,4-ブタンジオール成分を、DEGはジエチレングリコール成分を、ε-CLユニットは、ε-カプロラクトン由来のユニットを夫々意味する。

【0136】さらに、表4中の「多価カルボン酸成分」量は、フィルム中の多価カルボン酸成分量とε-カプロ

ラクトン由来のユニット量の合計量100モル%中の量を、「多価アルコール成分」量は、フィルム中の多価アルコール成分量とε-カプロラクトン由来のユニットの合計量100モル%中の量を表し、「ε-CLユニット」量は、フィルム中のエステルユニットとε-カプロラクトン由来のユニットの合計量100モル%中の量を表す。

30

【0137】

【表5】

		実施例1	実施例2	比較例1	比較例2	比較例3	比較例4	比較例5
熱収縮率(A) (%)	平均値X	36.5	34.0	31.0	24.5	35.6	33.5	33.0
	最大値Ymax	38.0	35.5	27.7	25.8	38.7	36.1	34.3
	最小値Ymin	35.2	33.0	34.7	23.2	32.3	31.1	31.9
	Ymax-X	1.5	1.5	3.3	1.3	3.1	2.6	1.3
	X-Ymin	1.3	1.0	3.7	1.3	3.3	2.4	1.1
熱収縮率(B) (%)	平均値X	58.0	56.0	57.5	45.0	57.8	57.7	57.5
	最大値Ymax	59.7	57.8	61.1	46.7	60.6	60.7	58.7
	最小値Ymin	56.4	54.4	53.2	43.2	53.0	54.5	56.1
	Ymax-X	1.7	1.8	3.6	1.7	2.8	3.0	1.2
	X-Ymin	1.6	1.6	4.3	1.8	4.8	3.2	1.4
熱収縮率(C) (%)	平均値X	69.1	68.1	61.2	53.7	69.3	62.0	62.2
	最大値Ymax	70.6	69.6	64.4	55.2	73.1	64.4	63.6
	最小値Ymin	67.4	65.9	57.9	52.2	65.6	59.8	60.8
	Ymax-X	1.5	1.5	3.2	1.5	3.8	2.4	1.4
	X-Ymin	1.7	1.5	3.3	1.5	3.7	2.2	1.4
30°C、250時間保管後の熱収縮率(A) (%)	平均値X	33.6	30.3	19.2	17.6	33.0	18.5	18.3
	最大値Ymax	35.0	31.7	22.0	18.8	35.7	20.7	19.4
	最小値Ymin	32.3	29.2	16.4	16.3	30.0	16.4	17.3
	Ymax-X	1.3	1.4	2.8	1.2	2.7	2.2	1.1
	X-Ymin	1.3	1.1	2.8	1.3	3.0	2.1	1.0
熱収縮率(A)の変化量 Z(%)		2.9	3.7	11.8	6.9	2.6	15.0	14.7
極限粘度 (dl/g)		0.68	0.68	0.59	0.69	0.68	0.69	0.69
最大熱収縮応力値 (MPa)		7.6	8.3	8.1	9.0	7.8	8.2	8.0
収縮仕上り性の不良率	保管前	0	0	17.5	20.2	3.5	12.0	8.5
	30°C、250時間保管後	0	0.2	24.0	22.3	4.7	14.5	10.0

【0138】

【発明の効果】本発明の熱収縮性ポリエステル系フィルムロールは、該ロールに巻回された長尺フィルムにおいて、低温から高温までの幅広い温度域で優れた収縮特性を有するので、例えば、温度斑が生じ易い熱風トンネルを用いて熱収縮させた場合であっても、美しい収縮仕上り外観を得ることができる。また、部分的に高度な収縮率が要求されるような用途（例えば、PETボトル用のフルラベルやガラス瓶用のフルラベルなど）に用いても、美しい収縮仕上り外観を達成できる。さらに、上記長尺フィルムにおいて、上記の通り、各温度での熱収縮*

* 率の変動が少なく、熱収縮工程における収縮白化、収縮斑、シワ、歪み、タテヒケなどの不良の発生が抑制される。よって、本発明に係るフィルムから得られたラベルなどが装着され、収縮被覆されたボトルなどの最終製品において、不良率を低減させることができる。

【0139】さらに、本発明の熱収縮性ポリエステル系フィルムロールの製造方法は、長尺フィルムにおいて、幅広い温度域で、精密な熱収縮率を確保すると共に、熱収縮挙動の変動を小さくすることができる。よって、工業生産上、非常に有用なものである。

フロントページの続き

(51)Int.Cl.⁷
C 08 L 67:00

識別記号

F I
C 08 L 67:00

テーマコード^{*} (参考)

(72)発明者 武川 善紀
滋賀県大津市堅田二丁目1番1号 東洋紡績株式会社総合研究所内

(72)発明者 伊藤 勝也
滋賀県大津市堅田二丁目1番1号 東洋紡績株式会社総合研究所内

(72)発明者 米田 茂
大阪市北区堂島浜二丁目 2 番 8 号 東洋紡
績株式会社本社内

(72)発明者 野瀬 克彦
大阪市北区堂島浜二丁目 2 番 8 号 東洋紡
績株式会社本社内

F ターム(参考) 4F071 AA44 AH04 BA01 BB06 BB07
BC01

4F210 AA24 AC01 AE01 AH54 AM34
AR12 QA02 QC03 QG01 QG18
QW12